



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 30 116 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 30 116.5
㉑ Anmeldetag: 9. 9. 92
㉒ Offenlegungstag: 10. 3. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C09 J 167/00
C 09 J 163/02
C 09 J 9/00
H 01 F 41/02
// C09J 5/00, B32B
7/12, 15/08, 35/00,
B23P 5/00, B23Q 3/10

DE 42 30 116 A 1

㉔ Anmelder:
Vacuumschmelze GmbH, 63450 Hanau, DE

㉕ Erfinder:
Zapf, Lothar, Dr., 8755 Alzenau, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ **Wäßrig alkalisch löslicher Klebstoff und dessen Verwendung**

㉗ Bei der Herstellung von Kleinteilen, z. B. aus Dauerma-
gnetlegierungen oder bei der Edelsteinbearbeitung werden
häufig Hilfsklebungen notwendig, die wieder gelöst werden
müssen. Erfindungsgemäß ist hierfür ein wäßrig alkalisch
löslicher Klebstoff vorgesehen, der eine Abmischung eines
aliphatischen Polyols mit einem aromatischen Dianhydrid
enthält. Insbesondere zur Verbesserung der Kühlschmier-
mittelbeständigkeit enthält die Abmischung vorzugsweise
ferner ein flüssiges niederviskoses Epoxidharz. Aufgrund des
Dampfdruckes der Einzelkomponenten tritt beim Einsatz des
Klebers keinerlei Geruchsbelästigung auf und es entstehen
keine toxischen Dämpfe.

DE 42 30 116 A 1

Beschreibung

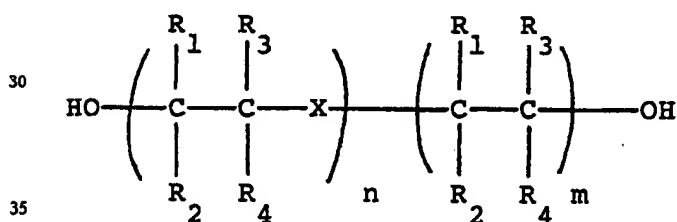
Die Erfindung betrifft einen wäßrig alkalisch löslichen Klebstoff.

Zur rationellen Herstellung von Magnetteilen aus dem Vollmaterial ist es bekannt, geschnittene Scheiben des Materials zu Stapeln zu verkleben und die Stapel weiterzuverarbeiten. Hierbei kann es sich beispielsweise um das Zerschneiden der Stapel handeln, so daß schließlich kleinere Magnetteile definierter Abmessungen erhalten werden. Nach Durchführung der Bearbeitungsschritte werden die verklebten Teile durch Auflösen des Klebers voneinander getrennt.

Bei der Herstellung von sehr kleinen Magnetteilen, bei denen es sich zum Beispiel um Würfel mit einer Kantenlänge von weniger als 5 mm handeln kann, ist eine hohe innere Festigkeit des Klebstoffes erforderlich. Gleichzeitig soll jedoch ein möglichst einfaches und umweltfreundliches Auflösen dieser Hilfsklebungen gewährleistet sein. Für die Hilfsklebungen werden beispielsweise Zweikomponentenkleber auf Methylmethacrylatbasis eingesetzt. Diese Kleber sind zum einen jedoch relativ teuer, zum anderen ist der Kleber aber auch hinsichtlich des Arbeitsschutzes zum Zeitpunkt der Verarbeitung aufgrund seines Gehaltes an monomerem Methylmethacrylat und Aminbeschleuniger als gesundheitlich bedenklich einzustufen. Das Auflösen des Klebers nach der Bearbeitung der Magnetteile wird in der Regel in Aceton oder Methylenchlorid vorgenommen. Dies wird jedoch ebenfalls als unvorteilhaft angesehen. Während Methylenchlorid giftig ist, sind bei Verwendung von Aceton hohe Sicherheitsvorkehrungen hinsichtlich des Explosionsschutzes zwingend notwendig, um das Verfahren risikolos betreiben zu können. Es besteht daher Bedarf an einem löslichen Klebstoff für die obengenannten Hilfsklebungen, der die genannten Nachteile nicht aufweist.

Ziel der Erfindung ist es daher, einen Klebstoff anzugeben, bei dem auf das bisher durchgeführte Auflösen des Klebers in brennbaren oder giftigen Lösungsmitteln verzichtet werden kann und der vom Arbeitsschutz her unbedenklich ist.

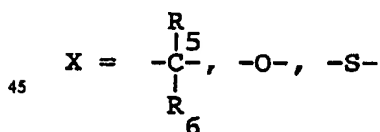
Diese Aufgabe wird durch einen Klebstoff mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Der erfindungsgemäße Klebstoff enthält somit als wesentliche Bestandteile ein aliphatisches Polyol



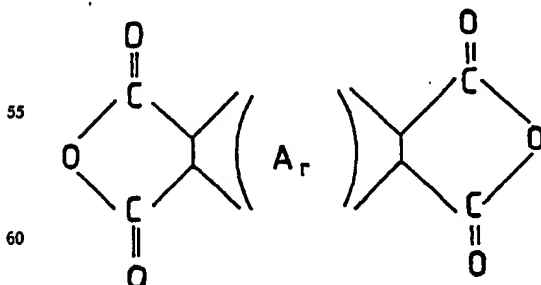
wobei

$n = 0-20$, $m = 0, 1$

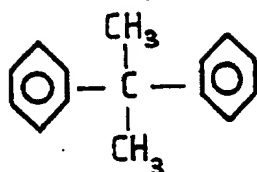
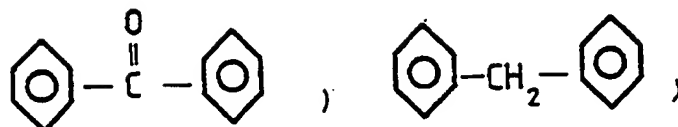
R_1 bis $\text{R}_6 = -\text{H}$, -alkyl, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



sowie ein aromatisches Dianhydrid



wobei



Bevorzugt werden Abmischungen, bei denen das Verhältnis von aliphatischem Polyol zu aromatischem Dianhydrid im Bereich von 1 : 2 mol bis 2 : 1 mol liegt, insbesondere jedoch im Verhältnis von 1 : 1 mol.

Bei dem vorgesehenen Verwendungszweck des Klebstoffes für Hilfsklebungen bei der Materialbearbeitung ist ein Kontakt des Klebstoffes mit Kühlschmiermitteln in der Regel zu erwarten. Beim Kontakt des Klebstoffes mit schwach alkalischen Kühlschmiermitteln ist jedoch ein Aufquellen des Klebers möglich. Zur Verbesserung der Kühlschmiermittelbeständigkeit werden daher Abmischungen bevorzugt, die neben den beiden oben genannten Komponenten weiterhin ein flüssiges niederviskoses Epoxidharz enthalten, wobei der Anteil des Epoxidharzes vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% beträgt. Mit dieser dreikomponentigen Abmischung wird weiterhin gleichzeitig die innere Festigkeit des Klebstoffes erhöht. Bei dem flüssigen niederviskosen Epoxidharz kann es sich insbesondere um ein Epoxidharz vom Typ Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether und/oder um ein cycloaliphatisches Epoxidharz handeln. Aufgrund des geringen Dampfdruckes der Einzelkomponenten tritt bei dem erfindungsgemäßen Klebstoff keinerlei Geruchsbelästigung auf, und es entstehen auch keine toxischen Dämpfe.

Während der erfindungsgemäße Klebstoff im wesentlichen aus einer Abmischung eines aliphatischen Polyols mit einem aromatischen Dianhydrid bzw. aus einer Abmischung eines aliphatischen Polyols mit einem aromatischen Dianhydrid und einem flüssigen niederviskosen Epoxidharz besteht, sind weitere Zusätze möglich, die vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% betragen. Hierbei kann es sich z. B. um den Zusatz von Haftvermittlern vom Silantyp handeln. Beispiele solcher Haftvermittler sind die Typen A187 und A1100 der Fa. Union Carbide. Desweiteren sind Zusätze wasserlöslicher Harze, wie z. B. Polyvinylpyrrolidon oder alkalilöslicher Harze wie beispielsweise Phenol- oder Kresolnovolake möglich.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Für Hilfsklebungen von Teilen aus Samarium-Kobalt-Dauermagnetlegierungen wurde ein Klebstoff hergestellt, in dem in eine Mischung von 1,5 g Triethylenglykol und 1,35 g des Epoxidharzes Epikote 215, 2,18 g Pyromellithsäuredianhydrid eingebracht wurden. Die viskose Masse ist gebrauchsfertig und ca. 6 Stunden lang verarbeitbar. Mit Hilfe eines Pinsels wurde der Klebstoff auf 3 mm dicke Platten aus Samarium-Kobalt-Dauermagnetlegierungen aufgebracht. 15 Platten wurden zu ca. 5 cm hohen Stapeln aufeinandergefügt und auf eine Marmorplatte aufgeklebt. Der so erhaltene Stapel wurde mit einer Schraubzwinge fixiert und anschließend zur Aushärtung der Verklebungen in einen Umluftofen eingebracht. Die Aushärtung erfolgte in dem Umluftofen bei einer Temperatur von 160°C während einer Dauer von ca. 3 Stunden. Nach dem Abkühlen hat der Kleber seine Endfestigkeit erreicht und die Stapel können bearbeitet werden.

Auf einer Innenlochsäge wurden aus den Stapeln Quader mit einer Kantenlänge von 3 mm hergestellt. Jeder dieser Quader bestand somit aus 15 miteinander verklebten Würfeln der Kantenlänge 3 mm. Nach der Bearbeitung wurden die miteinander verklebten Dauermagnetteile durch Abbrechen von der Marmorplatte getrennt und zur Auflösung der Klebeverbindung in 3%iger Natronlauge gelagert. Nach ca. 10 bis 12 Stunden war der Klebstoff restlos aufgelöst und die Dauermagnetteile lagen in Form von getrennten Würfeln vor. Durch Erwärmen der Natronlauge ist eine Verkürzung der Auflöszeit möglich.

Die Teile wurden anschließend noch in Wasser gewaschen und in einer Arbeitsfolge im Ultraschallbad bei 60 bis 70°C gereinigt, gebeizt, chemisch poliert und getrocknet. Die Oberflächenqualität der so hergestellten Dauermagnetteile war voll befriedigend und vergleichbar mit Magnetteilen, bei denen für die Hilfsklebung ein käuflicher 2-Komponentenklebstoff auf Methacrylatbasis eingesetzt wurde.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wurde die Druckscherfestigkeit von verklebten Dauermagnetteilen gemessen. Hierzu wurden zwei Quader der Abmessungen 30 x 20 x 5 mm aus einer Samarium-Kobalt-Dauermagnetlegierung mit der oben angegebenen Klebstoffabmischung miteinander verklebt, wobei die Aushärtung

wiederum im Umluftofen bei einer Temperatur von 160°C während einer Dauer von drei Stunden erfolgte. Die Klebefläche betrug ca. 400 mm². Im Druckscherversuch wurde die Festigkeit der Verklebung mit einer Universalmeßmaschine bestimmt. Hierzu wurden drei Messungen durchgeführt, die einen Wert der Druckscherfestigkeit von 23 N/mm² ergaben. Dieser Wert entspricht dem einer hochfesten Klebeverbindung von typischen

käuflichen Epoxidharzklebern für Metallverklebungen.

In den vorstehenden Ausführungsbeispielen wurde die Verwendung des Klebstoffes für Hilfsklebungen von Seltenerd-Dauermagnetwerkstoffen beschrieben. Aufgrund seiner guten Haftungseigenschaften auf einer Reihe unterschiedlicher Werkstoffe, wie Metall, Glas oder Marmor ist jedoch auch ein Einsatz in anderen Anwendungsgebieten möglich, bei denen Hilfsklebungen notwendig sind, die wieder gelöst werden sollen. Hierbei ist insbesondere die Edelsteinbearbeitung zu nennen.

Patentansprüche

1. Wäßrig alkalisch löslicher Klebstoff, der eine Abmischung eines aliphatischen Polyols mit einem aromatischen Dianhydrid enthält.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Verhältnis des Anteils an aliphatischem Polyol zu aromatischem Dianhydrid von 1 : 2 mol bis 2 : 1 mol.

3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmischung ferner ein flüssiges, niederviskoses Epoxidharz enthält.

4. Klebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Epoxidharz vom Typ Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether und/oder um ein cycloaliphatisches Epoxidharz handelt.

5. Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Zusatz von Haftvermittlern vom Silantyp.

6. Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Zusatz von wasserlöslichen Harzen.

7. Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Zusatz von alkalilöslichen Harzen.

8. Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung als Klebstoff für Hilfsklebungen bei der Materialbearbeitung.

9. Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung zum Kleben von Metallen.

10. Klebstoff nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch die Verwendung zum Kleben von Dauermagnetteilen aus Seltenerd-Legierungen.

11. Klebstoff nach einem der Ansprüche 8 bis 10, gekennzeichnet durch die Verwendung in einem Verfahren mit den Verfahrensschritten:

- Aufbringen des Klebstoffs auf die zu verklebenden Teile;
- Fügen der zu verklebenden Teile;
- thermisches Aushärten des Klebers;
- Bearbeiten der verklebten Teile;
- Auflösen der Verklebung in Sodalösung oder Alkalilauge.

TRANSLATION :

(19) Federal Republic of Germany – German Patent Office

(12) Offenlegungsschrift

EARLY DISCLOSURE
[Unexamined Patent Application]

(10) Document No.: DE 42 30 116 A1

(21) File No.: P 42 30 116.5

(22) Application Date: September 9, 1992

(43) Early Disclosure Date: March 10, 1994

(51) Intl. Cl.⁵: C 09 J 167/00
C 09 J 163/02
C 09 J 9/00
H 01 F 41/02
// C 09 J 5/00
B 32 B 7/12
B 32 B 15/08
B 32 B 35/00
B 23 P 5/00
B 23 Q 3/10

(71) Applicant(s): Vacuumschmelze GmbH
63450 Hanau, DE

(72) Inventor(s): Zapf, Lothar, Dr.
8755 Alzenau, DE

Petition for examination pursuant to § 44 of the Patent Law has been filed.

(54) Title of the Invention:

ADHESIVE SOLUBLE IN AQUEOUS ALKALINE SOLUTION
AND ITS USE

(57) Abstract:

In the production of small parts, e.g., from permanent magnet alloys, or in gem cutting,

auxiliary adhesives are often necessary, which must be dissolved later. In accordance with the invention, an adhesive that is soluble in aqueous alkaline solution is provided for this purpose. It contains a mixture of an aliphatic polyol and an aromatic dianhydride. The mixture preferably also contains a liquid, low-viscosity epoxy resin, especially for the purpose of improving resistance to cooling lubricants. Due to the low vapor pressures of the individual components, no unpleasant odors arise during use of the adhesive, and no toxic vapors are produced.

The following information is derived from documents submitted by the applicant.

Federal Printing Office 01. 94 308 070/474 5/44

SPECIFICATION

The invention concerns an adhesive that is soluble in aqueous alkaline solution.

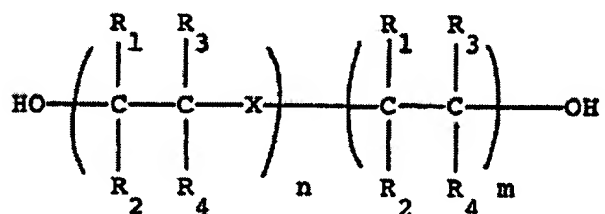
It is known that magnet parts can be economically produced from the solid material by adhesively bonding cut disks of the material to form stacks, which are then further processed. This further processing may involve, for example, the cutting of the stacks, so that small magnet parts of well-defined dimensions are finally obtained. After the processing steps are carried out, the adhesively bonded parts are separated from one another by dissolving the adhesive.

In the production of very small magnet parts, such as cubes with an edge length of less than 5 mm, a high intrinsic strength of the adhesive is necessary. At the same time, however, it is necessary to ensure that these auxiliary adhesives can be dissolved as simply as possible and in a way that is safe for the environment. For example, two-component adhesives based on methyl methacrylate are used for producing these auxiliary adhesive bonds. However, these adhesives are relatively expensive. Moreover, the adhesive must be considered unsafe from the standpoint

of labor protection at the time of processing due to its content of monomeric methyl methacrylate and amine accelerator. After the processing of the magnet parts, the adhesive is usually dissolved in acetone or methylene chloride. However, this is also regarded as a disadvantage, since methylene chloride is toxic, and the use of acetone makes it urgently necessary to take strict safety precautions with respect to the risk of explosion, so that the process can be carried out safely. Therefore, there is a need for a soluble adhesive for producing auxiliary adhesive bonds of the types mentioned above, which does not have the disadvantages that have been described.

Therefore, the objective of the invention is to specify an adhesive which can be dissolved without the use of flammable or toxic solvents and is unobjectionable from the standpoint of labor safety.

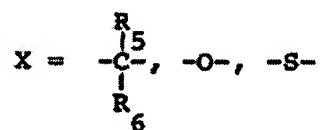
This objective is achieved by an adhesive with the features specified in Claim 1. The essential components of the adhesive of the invention are thus an aliphatic polyol



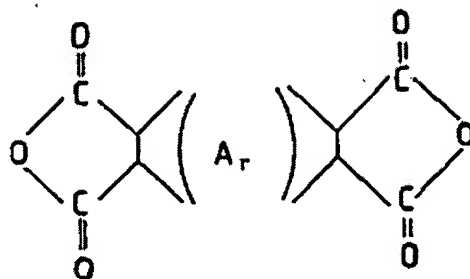
where

$$n = 0-20, m = 0, 1$$

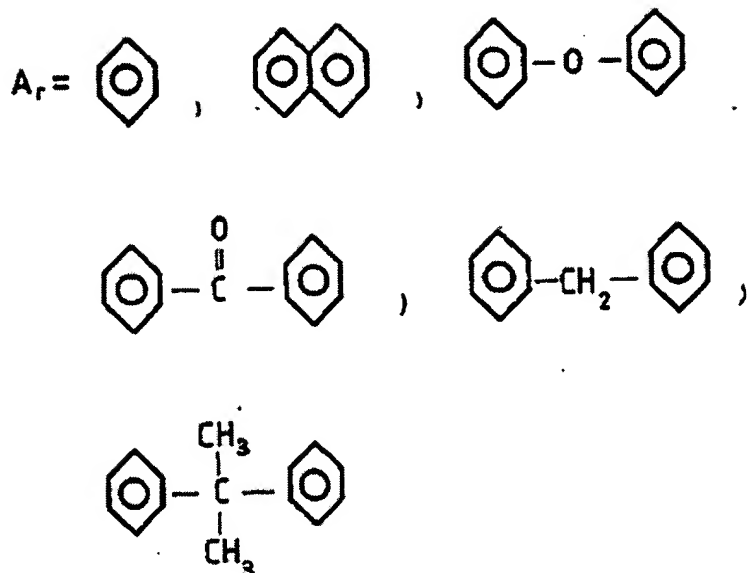
$$\text{R}_1 \text{ to } \text{R}_6 = -\text{H}, -\text{alkyl}, -\text{CH}_2-\text{OH}, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}_3$$



and an aromatic dianhydride



where



Preferred mixtures are those in which the molar ratio of aliphatic polyol to aromatic dianhydride is in the range of 1 : 2 to 2 : 1. A molar ratio of 1 : 1 is especially preferred.

In light of the intended use of the adhesive for producing auxiliary adhesive bonds in material processing, contact of the adhesive with cooling lubricants is generally to be expected. However, swelling of the adhesive is possible if it comes into contact with weakly alkaline cooling lubricants. Therefore, for the sake of improved resistance to cooling lubricants, mixtures are preferred which contain a liquid, low-viscosity epoxy resin in addition to the two components specified above. In addition, the intrinsic strength of the adhesive is increased at the same with this three-component mixture. The liquid, low-viscosity epoxy resin may be especially an epoxy resin of the following types: diglycidyl ether of bisphenol A, diglycidyl ether of bisphenol F

and/or an alicyclic epoxy resin. Due to the low vapor pressures of the individual components, the adhesive of the invention produces no unpleasant odors or toxic vapors.

While the adhesive of the invention consists essentially of a mixture of an aliphatic polyol and an aromatic dianhydride or of a mixture of an aliphatic polyol, an aromatic dianhydride and a liquid, low-viscosity epoxy resin, other additives are possible, which preferably represent not more than 5 wt.%. Silane coupling agents, e.g., Union Carbide types A187 and A1100, are examples of possible additives. Furthermore, additions of water-soluble resins, e.g., polyvinylpyrrolidone, or alkali-soluble resins, e.g., phenol or cresol novolacs, are possible.

The invention is explained in greater detail below on the basis of a specific embodiment.

An adhesive was prepared for the auxiliary adhesive bonding of samarium-cobalt permanent magnet alloys by stirring 2.18 g of pyromellitic dianhydride into a mixture of 1.5 g of triethylene glycol and 1.35 g of the epoxy resin Epikote 215. The viscous material is ready to use and has a pot life of 6 hours. The adhesive was applied by a brush to 3-mm-thick plates made of samarium-cobalt permanent magnet alloys. 15 plates were joined together to form a stack 5 cm high, which was then adhesively bonded to a marble plate. The stacks produced in this way were fixed with screw clamps and then placed in a forced-air oven to cure the adhesive. The curing was carried out in a forced-air oven at a temperature of 160°C for ca. 3 hours. After cooling, the adhesive attained its final strength, and the stacks could be machined.

Rectangular solids with a square base edge length of 3 mm were cut from the stacks on a fret saw. Each of these rectangular solids thus consisted of 15 adhesively bonded cubes with an edge length of 3 mm. After the machining, the adhesively bonded permanent magnet parts were broken off from the marble plate and placed in 3% sodium hydroxide solution to dissolve the

adhesive bonds. After ca. 10-12 hours, the adhesive had completely dissolved, and the permanent magnet parts were present in the form of separate cubes. The dissolving time can be shortened by heating the sodium hydroxide solution.

The parts were then washed in water, cleaned in an ultrasonic bath at 60-70°C, etched, chemically polished and dried. The surface quality of the permanent magnet parts produced in this way was completely satisfactory and comparable to that of magnet parts made with the use of a commercially available 2-component adhesive based on methacrylate as the auxiliary adhesive.

In another test example, the compressive shear strength of adhesively bonded permanent magnet parts was measured. For this purpose, two rectangular solids made of samarium-cobalt permanent magnet alloy with dimensions of $30 \times 20 \times 5$ mm were bonded with the adhesive mixture described above, and the adhesive was also cured in a forced-air oven at a temperature of 160°C for a period of three hours. The surface area of the adhesive joint was ca. 400 mm^2 . In the compressive shear test, the strength of the adhesive bond was determined with a universal testing machine. For this purpose, three measurements were made, which yielded a value for the compressive shear strength of 23 N/mm^2 . This value corresponds to that of a high-strength adhesive bond produced by typical commercially available epoxy resin adhesives for metal bonding.

In the specific examples discussed above, the use of the adhesive for auxiliary bonding of rare-earth permanent magnet materials was described. However, due to its good adhesion properties on a series of different materials, such as metal, glass or marble, it is also possible to use it in other types of applications that require the production of auxiliary bonds that are to be broken again. In this connection, especially the field of gem cutting should be mentioned.

CLAIMS

1. Adhesive soluble in aqueous alkaline solution, which contains a mixture of an aliphatic polyol and an aromatic dianhydride.
2. Adhesive in accordance with Claim 1, characterized by a molar ratio of the aliphatic polyol component to the aromatic dianhydride component of 1 : 2 to 2 : 1.
3. Adhesive in accordance with Claim 1 or Claim 2, characterized by the fact that the mixture additionally contains a liquid, low-viscosity epoxy resin.
4. Adhesive in accordance with Claim 3, characterized by the fact that the epoxy resin is of the following type: diglycidyl ether of bisphenol A, diglycidyl ether of bisphenol F and/or an alicyclic epoxy resin.
5. Adhesive in accordance with any of the preceding claims, characterized by the addition of silane coupling agents.
6. Adhesive in accordance with any of the preceding claims, characterized by the addition of water-soluble resins.
7. Adhesive in accordance with any of the preceding claims, characterized by the addition of alkali-soluble resins.
8. Adhesive in accordance with any of the preceding claims, characterized by its use as an adhesive for producing auxiliary adhesive bonds in material processing.
9. Adhesive in accordance with any of the preceding claims, characterized by its use for the adhesive bonding of metals.
10. Adhesive in accordance with Claim 9, characterized by its use for the adhesive bonding of permanent magnet parts made of rare-earth alloys.
11. Adhesive in accordance with any of Claims 8 to 10, characterized by its use in a

method with the following steps:

- application of the adhesive on the parts to be bonded;
- joining of the parts to be bonded;
- thermal curing of the adhesive;
- machining of the bonded parts; and
- dissolution of the adhesive bond in soda solution or alkali hydroxide solution.